第 28 卷　第 1 期
2016年 1 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.1
Jan.　2016

复合涂层体系浸泡失效过程电化学阻抗谱特征

曾佳俊[1,2]　郑鹏华[1,2]　邓尼丝[4]　游思彬[2,3]　李冬冬[1,2]　周学杰[1,2]

1. 武汉材料保护研究所　武汉　430030;
2. 材料表面保护湖北省重点实验室　武汉　430030;
3. 武汉理工大学材料科学与工程学院　武汉　430070;
4. 京都大学工学研究科　京都　6158540

摘要:通过电化学阻抗技术研究了环氧防锈底漆/环氧云铁中间漆/丙烯酸聚氨酯面漆 (P1) 和环氧防锈底漆/氯化橡胶面漆 (P2) 两种复合涂层体系在 60 ℃、3.5%NaCl 溶液中恒温浸泡失效过程，得到不同浸泡时期的电化学阻抗谱，分析了电化学阻抗谱中 Bode 图、涂层电阻、高频电容及特征频率的变化特征。结果表明：在浸泡初期，复合涂层体系低频阻抗值和涂层电阻下降较快，而后下降速率减缓，浸泡中期出现小幅度波动现象；高频电容和特征频率前期增大缓慢，后期增大速率加快，浸泡中期出现小幅度波动。

关键词:复合涂层　浸泡　电化学阻抗谱　腐蚀

中图分类号:TG174　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1002-6495(2016)01-0033-06

EIS Feature of Two Composite Organic Coatings on Steel During Immersion in 3.5%NaCl Solution

ZENG Jiajun[1,2], ZHENG Penghua[1,2], DENG Nisi[4], YOU Sibin[2,3], LI Dongdong[1,2], ZHOU Xuejie[1,2]

1. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China;
2. Hubei Key Laboratory of Materials Surface Protection Technology, Wuhan 430030, China;
3. Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
4. Research Institute of Engineering, Kyoto University, Kyoto 6158540, Japan

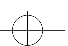
Abstract: The failure process of two composite coatings: epoxy-antirust primer/ epoxy-MIO (micaceous iron oxide)/acrylic polyurethane (P1) and epoxy-antirust primer/ chlorinated rubber (P2) in 3.5%(mass fraction) NaCl solution at 60 ℃ was investigated by electrochemical impedance spectroscopy. The variation of EIS Bode plot, electrical resistance, high-frequency capacitors and characteristic frequency of the coatings was monitored and analyzed. Results showed that: in the early immersion period, low-frequency impedance and coating resistance decreased rapidly, but they declined slowly in the later immersion period and fluctuated in a small range in the mid-term. In addition, high-frequency capacitance and characteristic frequency increased slowly in the early immersion period and increased rapidly in the later immersion period, in the mid-term, they also fluctuated in a small range.

Key words: multilayer organic coating, immersion, EIS, corrosion

定稿日期:2015-03-10
基金项目:国家电网公司科技项目 (EPRIGYKJ[2012]8843) 和国家自然科学基金重点项目 (51131007) 资助
作者简介:曾佳俊，男，1989年生，硕士生
通讯作者:曾佳俊，E-mail：352091180@qq.com，研究方向为材料腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.042

1 前言

涂料涂装是海洋工程、航空航天和电力机械等行业金属设备的重要防护手段之一，在典型腐蚀环境下涂层保护性能的好坏直接关系到金属构件服役寿命的长短。在工程应用中，单层涂层的使用较少，一般都是以多层有机涂层配套而成的复合涂层来使



用。然而，较多的研究报道主要围绕单层涂层的防护性能来进行评价分析[1-3]，对复合涂层体系的腐蚀电化学行为研究较少。因此，对实际条件下使用的复合涂层体系失效过程研究具有十分重要的意义。

多年来，人们一直致力于研究涂层金属的腐蚀失效行为。但研究者们所采用的研究对象多为单层涂层，且在早期大多采用传统的盐雾实验、湿热实验、失重实验等非电化学方法及直流电方法 (如电位-时间法、直流电阻法、极化曲线法等)[4]。这类方法费时费力，耗资大，可控性差，试验结果也多通过目测或用简单的电化学参数来评价。近年来，电化学阻抗技术 (EIS) 在涂层/金属体系保护性能评价中的应用得到快速发展，并取得一系列重要成果[5-9]。EIS可以原位测量涂层电容、涂层电阻、界面双电层电容和电荷转移电阻等与涂层体系性能及涂层失效过程有关的电化学参数，因而成为评价分析涂层/金属体系保护性能的重要方法之一[10,11]。

环氧防锈底漆具有良好的防腐性能，耐盐水和有机溶剂，附着力好，环氧云铁中间漆具有良好的抗渗透屏蔽性能，丙烯酸聚氨酯和氯化橡胶是当前广泛应用的面漆，3种涂层间结合紧密。环氧防锈底漆/环氧云铁中间漆/丙烯酸聚氨酯面漆 (P1) 和环氧防锈底漆/氯化橡胶面漆 (P2) 两种复合涂层体系经工程实际应用结果证明保护性能较好。因而，本文以环氧防锈底漆/环氧云铁中间漆/丙烯酸聚氨酯面漆 (P1) 和环氧防锈底漆/氯化橡胶面漆 (P2) 两种复合涂层体系为研究对象，在60 ℃、3.5%(质量分数) NaCl溶液中恒温浸泡，并用电化学交流阻抗技术对其进行测试分析，得到了不同浸泡时间段下复合涂层体系电化学阻抗谱，初步探索了复合涂层体系的失效过程。

2 实验方法

金属基体材料为普通Q235碳钢，有机涂料为武汉材料保护研究所生产，其中氯化橡胶面漆为单组份，环氧防锈底漆、环氧云铁中间漆和丙烯酸聚氨酯面漆均为双组份，两种复合涂层体系及涂层厚度见表1。

表1 两种复合涂层体系

Table 1 Multilayer coatings of P1 and P2

Sample	Coating	Coating thickness / μm
P1	Epoxy antirust primer	70±5
	Epoxy MIO	70±5
	Acrylic polyurethane	70±5
P2	Epoxy antirust	70±5
	Chlorinated rubber	70±5

将普通Q235碳钢加工成尺寸为150 mm×75 mm×2 mm的片状试样，涂覆涂层前对碳钢进行喷砂处理，涂层涂覆方式为喷涂，依次将环氧防锈底漆、环氧云铁中间漆、丙烯酸聚氨酯面漆 (环氧防锈底漆、氯化橡胶面漆) 配套体系涂覆在碳钢基材表面上，每道涂层涂覆间隔为24 h，每道涂层控制在25~40 μm范围内，喷涂完成后，室温固化7 d后备用。

将固化好的两种复合涂层体系试样浸泡于3.5%NaCl溶液中 (其中留有1 cm高试样未被浸泡，以便后期电化学阻抗测试时用于制作试样接口)，同时放入60 ℃的恒温箱中进行腐蚀失效实验，恒温箱内外空气保持流通，实验过程中恒温箱内的温度恒定在 (60±3) ℃。

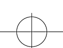
在不同浸泡时间段 (7，21，35和70 d)，分别对两种涂层体系进行电化学阻抗测试。采用PARSTAT2273电化学测试系统进行测试，电解液为3.5%NaCl溶液。采用标准三电极体系，辅助电极为石墨电极，参比电位为饱和KCl甘汞电极 (SCE)，工作电极为复合涂层试样，试样面积22.9 cm^2。电化学阻抗谱测量频率范围为10^5~10^{-2} Hz，正弦波激励信号幅值为20 mV，在室温条件下进行测试。

3 结果与讨论

3.1 Bode图

图1示出了P1和P2两种涂层在不同浸泡时间的电化学阻抗谱Bode图，从图1中可以看出：P2涂层体系在浸泡初期的Bode图谱中仅出现一条斜线，此时P2的电化学阻抗图谱可以由图2a等效电路图来模拟，只出现一个电容特性，仅表现为一个时间常数；P1涂层的Bode图谱中出现两条斜线，此时P1的电化学阻抗谱可以等效为图2d，其中R_S为电解质溶液电阻，C_C和R_C分别为涂层电容和涂层电阻，R_{corr}和C_{dl}分别为电化学极化电阻和界面处双电层电容，表现为两个时间常数；对比两种复合涂层体系的低频阻抗值都显著降低 (P1和P2分别为2.329×10^9 Ω和1.228×10^8 Ω)，浸泡7 d之后，P1涂层低频阻抗值已降到10^6以下，涂层的屏蔽保护性能下降显著。

随着浸泡时间的延长，P1和P2涂层的低频阻抗值均逐渐减小，涂层的抗渗透能力逐渐降低。P1和P2涂层分别在浸泡21和35 d之后，低频阻抗值出现微小增大，这可能是涂层体系浸泡失效过程中有自修复能力[12]，随着水和氧气的渗入，涂层溶胀，内部的颜填料颗粒向外部分散，在涂层表面重新聚集，使涂层孔隙率降低，涂层电阻增大，这时P1和P2的电



化学阻抗谱均可由图2a来等效。当浸泡时间达到35 d时,P1涂层的低频阻抗值又开始减小,由于涂层中颜填料粒子的阻挡作用,氧扩散过程成为主要控制步骤,此时的电化学阻抗谱可以由图2b来等效,其中 *W* 为Warburg阻抗。继续浸泡,随着水、氧气及电解质离子的不断渗入,涂层的低频阻抗值继续下降,基材表面电化学反应加速,浸泡70 d后,P1和P2的Bode图谱中均出现两条斜线,此时P1的电化学阻抗谱可以有图2d来等效,表现为两个时间常数,涂层正处于失效过程中;此时P2的电化学阻抗谱可以用图2c来等效,涂层已基本失效,涂层已失去阻挡作用,涂层电容极小,电解质溶液及氧气的渗入使基材表面电化学反应速率加快,基材表面有腐蚀产物膜层生成,此时的交流阻抗谱的等效电路变为图2c,其中 C_M 为腐蚀产物膜层电容。

3.2 涂层电阻

涂层电阻反映了涂层阻挡电解质溶液渗透的能力,是评价涂层体系保护性能的重要参数。根据图2中所示的等效电路,用ZSimpWin3.21软件对不同浸泡时期的电化学阻抗谱进行模拟解析,可以得到P1、P2两种复合涂层体系的涂层电阻变化趋势,如图3所示。

由图3可以看出,在浸泡过程中,电解质溶液和氧气不断渗入涂层内部,在浸泡初期,涂层电阻显著下降,P1涂层电阻在浸泡7 d后就已降到 10^6 以下,随着浸泡时间的延长,后期涂层电阻的变化速度逐渐减缓。在整个浸泡过程中,两种涂层体系的涂层电阻均出现小幅度波动,这可能是由于涂层溶胀,内部颜料和填料粒子在涂层表面聚集,阻塞了涂层孔隙,电解质离子在涂层中的扩展过程受到抑制。随着浸泡时间的延长,电解质溶液和氧气等粒子的不断渗入,涂层体系与基材表面结合力减小,颜填料粒子表面张力减小,涂层肿胀,涂层孔隙增大,涂层电阻下降,从而又加速电解质溶液和氧气的渗入,直至涂层体系完全失效。

3.3 高频电容

对于有机涂层体系,张鉴清等[13]和Mansfeld等[14]认为电化学阻抗谱中电容参数的变化可以反映有机

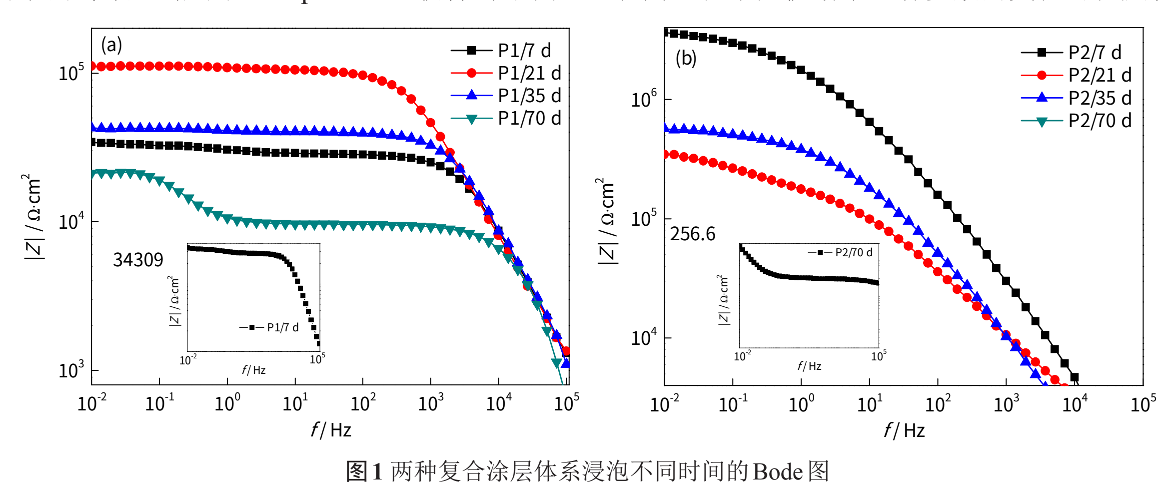


图1 两种复合涂层体系浸泡不同时间的Bode图

Fig.1 Bode plots for multilayer coatings during different immersion time: (a) epoxy antirust primer/ epoxy MIO/ acrylic polyurethane coatings (P1); (b) epoxy antirust primer/ chlorinated rubber coatings (P2)

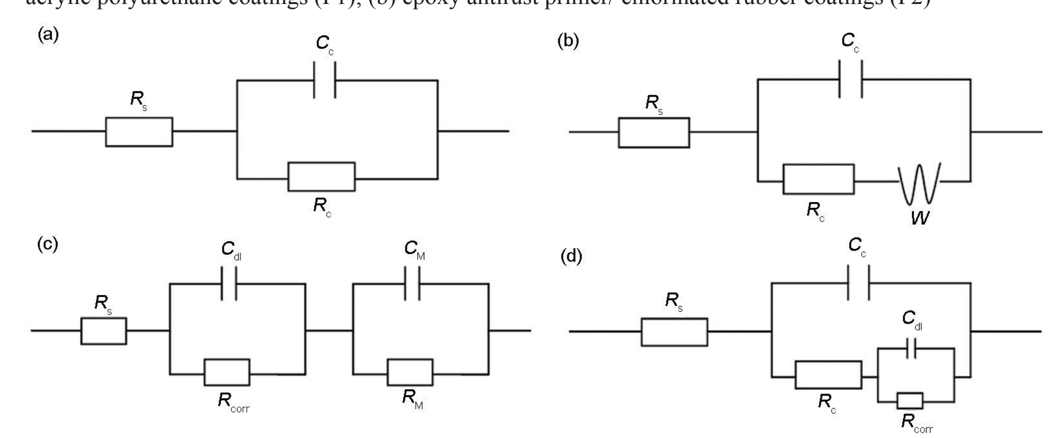
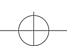


图2 不同浸泡时间各涂层体系的等效电路图

Fig.2 EEC models for multilayer coatings during different immersion time: (a) P2/7 or 35 d, (b) P1/35 d, (c) P2/7 d, (d) P1/7 or 70 d



涂层的性质。如图4所示为涂层/金属体系等效电路图，Z_F表示有机涂层失效后基材发生电化学反应时的法拉第阻抗总和，涂层失效前，基材未发生电化学反应，Z_F为0。

此涂层/金属涂层体系总阻抗Z可以由下式来表示：

$$Z = R_s + \frac{R_c + Z_F}{j\omega C_c (R_c + Z_F) + 1} \quad (1)$$

在高频区，$\omega C_c(R_c+Z_F) \gg 1$，$R_S$相对于总阻抗可以忽略不计，故阻抗模值可以表示为 $|Z| = \frac{1}{\omega C_c}$，高频区阻抗谱涂层本身的电容可以评价有机涂层的性能。

图5所示为两种复合涂层体系浸泡过程高频电容的变化趋势，整体上，随浸泡时间的延长，涂层体系高频电容成增大趋势。在浸泡初期，高频电容相对稳定，增大缓慢，末期迅速增大，直至涂层失效。此外，从图5中可以发现，P1和P2涂层在浸泡21 d后，高频电容均出现减小的现象，这可能是由于在浸泡初期电解液和氧气的渗入，涂层内部颜料、填料粒子向外分散，在涂层表面重新凝聚，阻塞涂层孔隙，电解液在涂层中的传输受到阻滞，涂层体系介电常数减小。随着浸泡时间的延长，涂层电容又开始增大，且增大幅度加大，这是由于电解液和氧气的渗入，电解质溶液中的离子和氧气通过涂层界面处传输，并在界面处积聚，涂层肿胀，内部颜料和填料粒子间表面张力减小，涂层孔隙增大，电解液在涂层中的传输加快，从而又促使涂层孔隙的增大，电解质溶液中离子和氧气积聚增多，离子浓度增大，直至涂层完全失效，高频电容逐渐增大。尽管P1和P2两种复合涂层体系失效时的高频电容值存在差异，但对于同一涂层体系涂层电容相对稳定，故可以通过连续监测的方法找到特定涂层体系的某一高频电容值作为涂层失效临界点，在高频电容增大到临界点之前，及时采取相应防护措施，从而延长金属结构件的

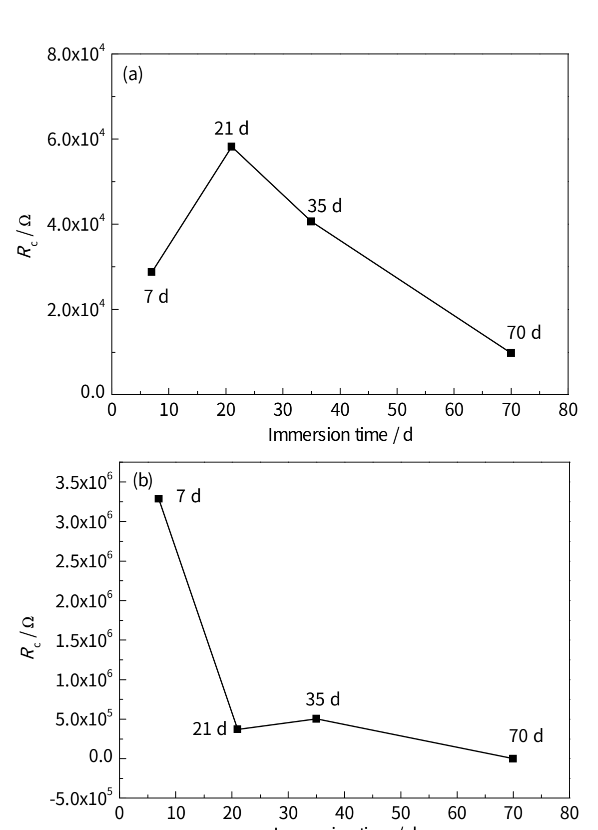


图3 两种复合涂层体系不同浸泡时间的涂层电阻变化趋势

Fig.3 Coating resistance evolutions for multilayer coatings during different immersion time: (a) P1; (b) P2

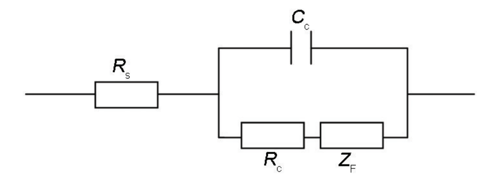
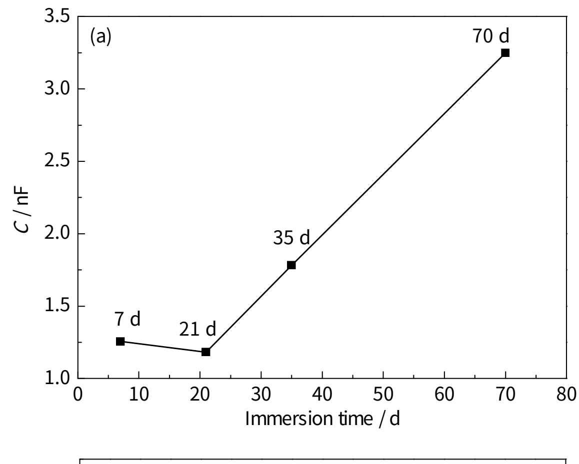


图4 涂层/金属体系等效电路图

Fig.4 EEC models for coating/metal system



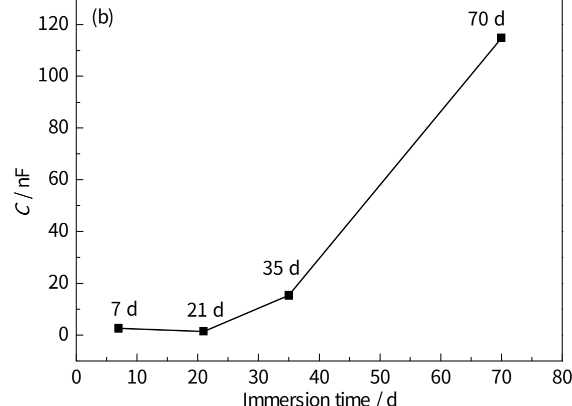
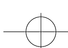


图5 两种复合涂层体系不同浸泡时期的高频电容变化趋势

Fig.5 High frequency capacitance evolutions for multilayer coatings during different immersion time: (a) P1, (b) P2



服役寿命。与此同时,也可以通过监测有机涂层体系高频电容增大到临界值的时间,预测有机涂层体系服役寿命;另外,高频电容值测试简单迅速,故可以通过测量有机涂层高频电容值的大小来快速检测、评价其防护性能。

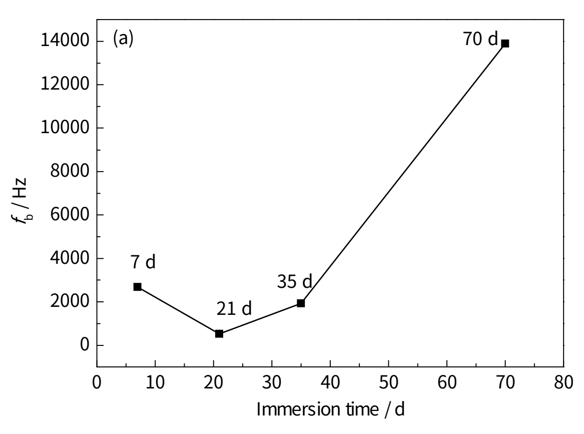
3.4 特征频率

特征频率法是Haruyama等[15]首先提出来用于分析涂层缺陷面积,Hack等[16]对特征频率法做了进一步完善,并将特征频率法应用于评价涂层的防护性能。对于涂层体系,特征频率为lg|Z|−lgf_b曲线上第一个拐点所对应的频率,亦是lg|Z_{Im}|−lg|Z_{Re}|曲线中第一个圆弧最高点所对应的频率。f_b与涂层缺陷面积之间的对应关系可以用下式(2)表示[15]:

$$f_b = \frac{S}{2\pi\varepsilon\rho} \tag{2}$$

其中,S是涂层缺陷面积与试样测试面积的比,ε为介电常数,ρ为涂层电阻系数。因此涂层缺陷面积与特征频率成正比。P1和P2两种复合涂层体系特征频率f_b随浸泡时间的变化趋势如下图6所示。

由图6可知,随着浸泡时间的延长,两种复合涂层体系的特征频率随之增大,在lg|Z|−lgf_b曲线上表现为拐点右移,在lg|Z_{Im}|−lg|Z_{Re}|曲线中表现为圆弧最高点左移。两种复合涂层体系在浸泡初期,特征频率增大较缓,其中P1涂层体系在浸泡21 d后出现特征频率减小的现象,这可能是由于涂层在浸泡过程中涂层内部颜料、填料微粒向涂层表面分散,在涂层表面重新凝聚,涂层孔隙减小,涂层表面缺陷面积减小。随着浸泡时间的延长,特征频率增大速率加快,电解质溶液和氧气不断渗入涂层内部,涂层肿胀,涂层孔隙增大,从而又加速电解质和氧气向涂层内部传输,直至涂层完全失效,特征频率逐渐增大。



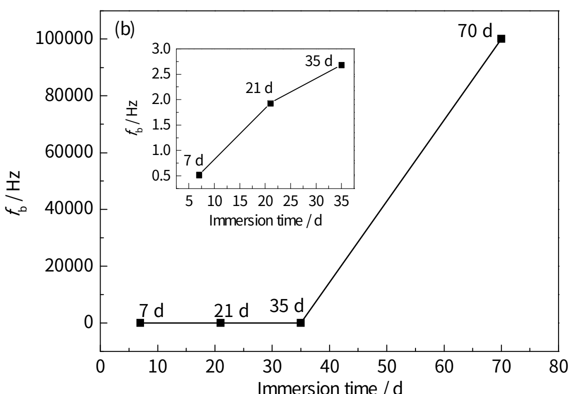


图6 两种复合涂层体系不同浸泡时间的特征频率变化趋势

Fig.6 Breakpoint frequency evolutions for multilayer coatings during different immersion time: (a) P1, (b) P2

4 结论

(1) P1和P2两种复合涂层在浸泡过程中低频阻抗值逐渐减小,在浸泡初期减小较快,其中P1涂层体系在浸泡7 d后,其低频阻抗值已降到10^6以下,在浸泡后期,低频阻抗值下降减缓,中期出现小幅度增大,而后又开始减小,直至涂层完全失效。

(2) 在浸泡过程中,复合涂层体系涂层电阻的变化趋势与低频阻抗值类似,在浸泡初期,涂层电阻下降较快,而后阻值下降速度减慢,中期出现小幅度波动现象。

(3) 在浸泡过程中,复合涂层体系高频电容逐渐增大,浸泡初期,高频电容增大较慢,而后增大速率逐渐增大。对于不同复合涂层体系,高频电容值存在差异,但对于同一涂层体系,可以通过测试涂层失效临界值来达到快速检测和评价涂层体系防护性能的目的,从而预测涂层服役寿命。

(4) 对于复合涂层体系,随着浸泡时间的延长,特征频率呈增大趋势,在lg|Z|−lgf_b曲线上表现为拐点右移,在lg|Z_{Im}|−lg|Z_{Re}|曲线中表现为圆弧最高点左移。在浸泡初期,特征频率增大较缓,而后随浸泡时间的延长而随之加快。

参考文献

[1] Jegdić B V, Bajat J B, Popić J P, et al. The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO in the phosphating bath [J]. Corros. Sci., 2011, 53(9): 2872

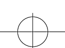
[2] 张鉴清. 富锌涂层的电化学阻抗谱特性 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(3): 175

[3] 张伟, 赵增元, 王佳. 有机涂层失效过程的电化学阻抗与电位分布响应特征研究 [J]. 全面腐蚀控制, 2008, 22(4): 52

[4] 谢德明, 胡吉明, 童少平等. 锌粉含量及表面污染对环氧富锌漆电化学行为的影响 [J]. 金属学报, 2004, 40(1): 103

[5] Bierwagen G P, He L, Li J, et al. Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance—Thermal cycling testing [J]. Prog. Org. Coat., 2000, 39(1): 67

[6] Fedrizzi L, Rodriguez F J, Rossi S, et al. The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol- gel zirconia films [J]. Electrochim. Acta,



2001, 46(24): 3715

[7] Marchebois H, Keddam M, Savall C, et al. Zinc-rich powder coatings characterisation in artificial sea water: EIS analysis of the galvanic action [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(11): 1719

[8] Amirudin A, Thieny D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals [J]. Prog. Org. Coat., 1995, 26(1): 1

[9] Oliveira C G, Ferreira M G S. Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: Intact coatings [J]. Corros. Sci., 2003, 45(1): 123

[10] Bonora P L, Deflorian F, Fedrizzi L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion [J]. Electrochim. Acta, 1996, 41(7): 1073

[11] Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings [J]. J. Appl. Electrochem., 1995, 25(3): 187

[12] 谢德明, 童少平, 胡吉明等. 多道富锌涂层在NaCl溶液中的电化学行为研究 [J]. 金属学报, 2004, 40(7): 749

[13] 张鉴清. 交流阻抗法评价有机涂层 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1989, 1(3): 15

[14] Mansfeld F, Tsai C H. Determination of coating deterioration with EIS: I. Basic relationships [J]. Corrosion, 1991, 47(12): 958

[15] Haruyama S, Sudo S. Electrochemical impedance for a large structure in soil [J]. Electrochim. Acta, 1993, 38(14): 1857

[16] Hack H P, Scully J R. Defect area determination of organic coated steels in seawater using the breakpoint frequency method [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138(1): 33

